

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 279/02, 287/00, 4/42		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40135 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. August 1999 (12.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00480 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 1999 (26.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 04 912.9 7. Februar 1998 (07.02.98) DE 198 28 104.8 24. Juni 1998 (24.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE); GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Haydnstrasse 17, D-69190 Walldorf (DE). MOORS, Rainer [DE/DE]; Danziger Strasse 5, D-76726 Germersheim (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IMPACT-RESISTANT MODIFIED THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHLAGZÄH MODIFIZIERTEN, THERMOPLASTISCHEN FORMMASSEN			
(57) Abstract <p>The present invention relates to a method for producing impact-resistant modified thermoplastic moulding materials, wherein said materials include a rubber-based soft phase which is dispersively distributed in a hard matrix of vinylaromatic monomers. The hard matrix is submitted to anionic polymerisation in the presence of the metallic alkyl or aryl of an element selected from the second or third main group or from the second secondary group of the periodic system.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten, wobei man die Hartmatrix in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems anionisch polymerisiert.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten.

- Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol sind verschiedene kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren in Lösung oder Suspension bekannt. Bei diesen Verfahren wird ein Kautschuk, üblicherweise Polybutadien in monomerem Styrol gelöst, welches in einer Vorreaktion bis zu einem Umsatz von ca. 30 % polymerisiert wird. Durch die Bildung von Polystyrol und gleichzeitige Abnahme des monomeren Styrols kommt es zu einem Wechsel in der Phasenkohärenz. Während diesem als "Phaseninversion" bekannten Vorgang treten auch Pfropfungsreaktionen am Polybutadien auf, die zusammen mit der Rührintensität und der Viskosität die Einstellung der dispersen Weichphase beeinflussen. In der anschließenden Hauptpolymersisation wird die Polystyrolmatrix aufgebaut. Derartige in verschiedenen Reaktorarten durchgeführte Verfahren sind beispielsweise in A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1993, Seiten 484 - 489 und den US-Patentschriften US 2 727 884 und 3 903 202 beschrieben.
- Bei diesen Verfahren muß der separat hergestellte Kautschuk in aufwendiger Weise zerkleinert und gelöst werden und die so erhaltene Polybutadienkautschuklösung in Styrol vor der Polymerisation zur Entfernung von Gelteilchen filtriert werden.
- Die benötigte Kautschuklösung in Styrol kann auch durch anionische Polymerisation von Butadien oder Butadien/Styrol in unpolaren Lösungsmitteln, beispielsweise Cyclohexan oder Ethylbenzol, und nachträgliche Zugabe von Styrol (GB 1 013 205, EP-A-0 334 715) oder durch unvollständigen Umsatz von Butadien in Styrol (EP-A 0 059 231, EP-A 0 304 088) und anschließendem Entfernen des nicht umgesetzten Butadiens hergestellt werden. Die Kautschuklösung wird anschließend einer radikalischen Polymerisation unterworfen.
- Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen durch anionischen Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Kautschuks sind beispielsweise aus DE-A-42 35 978 oder

US 4 153 647 bekannt. Die erhaltenen schlagzäh modifizierten Produkte weisen geringere Restmonomeren- und Oligomergehalte gegenüber den durch radikalische Polymerisation erhaltenen Produkten auf.

5

Die anionische Polymerisation von Styrol verläuft sehr schnell und führt zu sehr hohen Umsätzen. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit und der damit verbundenen Wärmeentwicklung sind diese Verfahren im technischen Maßstab auf

10 stark verdünnte Lösungen, geringe Umsätze oder tiefe Temperaturen beschränkt.

Es wurden daher Erdalkalimetall-, Zink und Aluminiumalkyle als retardierend wirkende Zusätze für die anionische Polymerisation

15 von Styrol (WO 97/33923, WO 98/07765) oder Butadien in Styrol (WO 98/07766) beschrieben. Mit diesen Zusätzen ist die kontrollierte anionische Polymerisation von Styrol und Butadien zu Homopolymeren oder Styrol-Butadien-Copolymeren möglich.

20 Die WO 98/07766 beschreibt weiterhin die kontinuierliche Herstellung von schlagzäh modifizierten Formmassen unter Verwendung der durch die retardierend wirkenden Zusätze in styrolischer Lösung erhältlichen Styrol-Butadien-Kautschuke. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Kautschuke enthalten jedoch in den

25 Butadienblöcken stets geringe Mengen einpolymerisiertes Styrol.

Aufgabe der Erfindung war es, den genannten Nachteilen abzuweichen und ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt restmonomeren- und oligomerenarme schlagzäh modifizierte Formmassen herzu-

30 stellen. Das Verfahren sollte überdies eine einfache und sichere Reaktionskontrolle gewähren. Es sollte für die Verwendung möglichst vieler Kautschuktypen geeignet sein, um ein weites Eigenschaftsspektrum der schlagzäh modifizierten Formmassen zu ermöglichen.

35

Eine weitere Aufgabe war ein kontinuierlichen Verfahrens zur anionischen Polymerisation von schlagzäh modifizierten Formmassen mit einer einfachen und sicheren Reaktionskontrolle.

40 Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten, wobei man die Hartmatrix in Gegenwart eines Metallorganyls eines

45 Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems anionisch polymerisiert.

Als Metallorganyle eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems können die Organyle der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg verwendet werden. Aufgrund ihrer Wirkung bei 5 der anionischen Polymerisation werden diese Metallorganyle auch als Retarder bezeichnet. Bevorzugt werden die Magnesium- und Aluminiumorganyle verwendet. Als Organyle werden die metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung verstanden, insbesondere die 10 Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse erhältlich. Es 15 können auch Mischungen verschiedener Metallorganyle verwendet werden.

Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel R_2Mg , wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl 20 oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-Butyl)magnesium eingesetzt.

25 Als Aluminiumorganyle können solche der Formel R_3Al verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethyl- 30 aluminium, Tri-iso-Butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von 35 Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Tetraisobutyldialuminoxan oder Bis(diiso- 40 butyl)aluminiumoxid.

In der Regel wirken die beschriebenen Retarder nicht als Polymerisationsinitiatoren. Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren mono-, bi- oder multifunktionellen 45 Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-,

- Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium oder die multifunktionellen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem
- 5 gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent bezogen auf Gesamtmonomerenmenge.
- 10 Bevorzugte vinylaromatische Monomere für die Hartmatrix sind Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol oder 1,1-Diphenylethylen oder Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.
- 15 Als Kautschuk für die Weichphase können beliebige Dien- oder Acrylat-Kautschuke oder Mischungen verwendet werden, die eine gewisse Verträglichkeit mit der vinylaromatischen Hartmatrix aufweisen. Deswegen ist es vorteilhaft, wenn der Kautschuk einen gewissen Anteil an Styrolblöcken enthält, da bei der anionischen
- 20 Polymerisation der Hartmatrix keine Verträglichkeit des Kautschukes durch Pfropfung von Monomeren, die die Hartmatrix bilden, entsteht.
- Bevorzugt wird als Kautschuk ein Styrol/Butadienblockcopolymer
- 25 oder eine Mischung eines Styrol/Butadienblockcopolymeren mit einem Homopolybutadien verwendet, wobei der Styrolgehalt, bezogen auf den gesamten Kautschuk, im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-% liegt. Der Restbutadiengehalt
- 30 des Kautschuks sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 100 ppm, insbesondere unter 50 ppm liegen.
- Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante stellt man in einer ersten Stufe die Kautschuklösung nach den üblichen Methoden der
- 35 anionischen Polymerisation her und verdünnt mit Styrol. In einer zweiten Stufe polymerisiert man ohne weiteren Zusatz von Lösungsmitteln die Hartmatrix unter Phaseninversion bis zu einem Umsatz von mindestens 90 %, bezogen auf die Hartmatrix.
- 40 Die Polymerisation des Kautschuks erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, bevorzugt in Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol oder Cyclohexan. Besonders bevorzugt wird Toluol und Ethylbenzol verwendet. Die Poly-
- 45 merisation des Kautschuks kann auch in Gegenwart von flüssigen Zusatzstoffen erfolgen, die gewöhnlich erst bei oder nach der Polymerisation der Hartmatrix zugegeben werden. Der Kautschuk

5

kann beispielsweise in Mineralöl oder in einer Mischung von Mineralöl und den vorgenannten Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Dadurch ist es möglich, die Viskosität oder die Lösungsmittelmenge zu verringern.

5

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Lösung wird möglichst hoch gewählt. Er wird nach oben hauptsächlich durch die Viskosität der Lösung begrenzt. Die Viskosität und damit der mögliche Feststoffgehalt hängt bei Verwendung eines Styrol-Butadien-Kautschukes

- 10 unter anderem von der Blockstruktur und dem Styrolgehalt ab. Zweckmäßigerweise wählt man einen Feststoffgehalt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%.

Die Polymerisation des Kautschuks kann kontinuierlich oder

- 15 absatzweise mit einem Puffertank erfolgen. Die kontinuierliche Herstellung kann in "continuous stirred tank reactors" (CSTR-Reaktoren), beispielsweise Rührkessel(kaskaden) oder Kreislaufreaktoren, "plug-flow reactors" (PFR) Reaktoren, beispielsweise Rohrreaktoren mit und ohne Einbauten oder Kombinationen aus
- 20 verschiedenen Reaktoren erfolgen. Die absatzweise Herstellung erfolgt bevorzugt in einem Rührkessel.

Die Kautschuke können in Gegenwart eines multifunktionellen Alkalimetallorganyls polymerisiert oder während oder nach der

- 25 Polymerisation mit einem multifunktionellen Kopplungsmittel, wie polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide sternförmig verknüpft werden. Hierbei können durch Kopplung gleicher oder verschiedener Blöcke symmetrische und unsymmetrische Sternblockcopolymere erhalten werden.

30

Nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten anstelle einer Kopplung mit einem Kettenabbruchmittel verschlossen werden. Als Kettenabbruchmittel eignen sich

- protonenaktive Substanzen oder Lewis-säuren wie beispielsweise
- 35 Wasser, Alkohole, aliphatische und aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren wie Kohlensäure oder Borsäure. Das Kettenabbruchmittel wird in einer Menge proportional zu den lebenden Ketten zugegeben.

- 40 Zweckmäßigerweise wird die Lösung unmittelbar nach dem Ende der Reaktion mit dem vinylaromatischen Monomer verdünnt, um die weitere Handhabung zu erleichtern.

Die erhaltene Kautschuklösung wird in einer zweiten Stufe, ggf.

- 45 unter Zusatz von weiterem vinylaromatischen Monomer wie oben beschrieben polymerisiert.

Der Umsatz, bezogen auf das vinylaromatische Monomer der Hartmatrix beträgt in der Regel über 90 %. Das Verfahren kann prinzipiell auch zu einem vollständigem Umsatz führen.

- 5 Der Kautschukgehalt, bezogen auf die gesamte Formmasse beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-%. Er hängt im wesentlichen von der Art des verwendeten Kautschuks und von den gewünschten Eigenschaften der schlagzäh modifizierten Formmasse ab.
- 10 Für die oben genannten Bereiche des Feststoffgehaltes der Kautschuklösung und dem üblichen Kautschukgehalt der Formmasse erreicht man einen Feststoffgehalt am Ende der Umsetzung in der zweiten Stufe in der Regel im Bereich von 70 % bis 90 %, insbesondere im Bereich von 75 bis 85 %.
- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Polymerisation der Hartmatrix ohne weiteren Zusatz eines anionischen Polymerisationsinitiators ausgeführt werden kann, wenn man eine Kautschuklösung verwendet, die wie oben beschrieben durch
- 20 anionische Polymerisation und Kettenabbruch bzw. Kopplung terminiert wurde. In diesem Falle können die sonst nur retardierend wirkenden Metallalkyle die Polymerisation der Hartmatrix initiieren. Dadurch ergibt sich eine einfachere Dosierung und Steuerung als bei Verwendung von einer Initiator/Retarder-
- 25 Mischung.

Bevorzugt wird die anionische Polymerisation der Hartmatrix in der zweiten Reaktionszone ausschließlich durch Zusatz einer Dialkylmagnesiumverbindung gestartet. Bevorzugt ist eine Dialkyl-

30 magnesiumverbindung, die mindestens eine sekundäre oder tertiäre Alkylgruppe enthält. Ganz besonders bevorzugt ist (n-Butyl)-(s-butyl)magnesium.

Die Polymerisation des Kautschuks und der Hartmatrix kann absatz-

35 weise oder kontinuierlich in Rührkesseln, Kreislaufreaktoren, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder Ringscheibenreaktoren polymerisiert werden, wie in WO 97/07766 beschrieben.

Die erhaltenen Formmassen können in üblicher Weise durch Entgaser

40 oder Entgasungsextruder bei Normaldruck oder vermindertem Druck und Temperaturen von 190 bis 320°C von Lösungsmitteln und Restmonomeren befreit werden. Das abgezogene Lösungsmittel kann, gegebenenfalls nach einem Reinigungsschritt wieder der Kautschuk-synthese zugeführt werden. Um eine Aufpegelung von Verunreinigungen zu vermeiden, kann eine geringere Menge des Lösungsmittels

45

aus dem Prozeß ausgeschleust und einer anderweitigen Verwendung zugeführt werden.

Das erhaltene Produkt weist einen Restmonomergehalt von unter
5 200 ppm, bevorzugt unter 100 ppm, insbesondere unter 50 ppm auf.

Es kann zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturführung und/oder durch Zusatz von Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine
10 Vernetzung der Kautschukpartikel zu erreichen.

Beispiele

Synthese von Kautschuklösungen

15

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran und Auswertung der erhalten Chromatogramme unter Verwendung einer Polystyrol-bzw. Polybutadieneichung ermittelt.

20

Der Styrolgehalt und der 1,2-Vinylgehalt des Butadienanteils im Kautschuk wurde durch Auswertung der ^1H -Kernresonanzspektroskopischen Daten bestimmt

25 Beispiel 1

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 14 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1610 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit
30 19,4 g einer 1,5 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Innentemperatur stieg nach dem Einsetzen der Polymerisation auf max. 72°C. Nach 17 min wurden weitere 2168 g Butadien innerhalb von 15 min bei einer Innentemperatur von 66 - 77°C zugegeben und die Mischung weitere 30 min bei 65°C gerührt.
35 Anschließend wurden 2222 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 71°C. Nach 60 min wurde mit 1,6 g Isoopropanol abgebrochen. Die Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 20 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 17.5 Gew.-% erhalten.

40

Das erhaltene Butadien-Styrol-Blockcopolymer besaß ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 308.000$ g/mol und eine Verteilungsbreite $M_w/M_n = 1.09$ (bestimmt durch Gel-Permeations-Chromatographie, GPC, Polystyrol-Eichung). Der Restbutadiengehalt war kleiner als
45 10 ppm. Der Styrolgehalt betrug 37 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 9 % in der 1,2-Vinylform vor (bestimmt mittels

¹H-Kernresonanzspektroskopie) . Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 42 mPas.

Beispiel 2

5

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 14 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1612 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 32°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 17,4 g einer 1,33 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclo-
10 hexan versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 20 min auf 62°C erwärmt. Weitere 2813 g Butadien wurden innerhalb von 25 min bei einer Innentemperatur von 62 - 79 °C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden mit 52 ml einer 2 gew.-%igen Lösung von Essigsäureethylester die ent-
15 standen Butadienblöcke teilweise gekoppelt und danach 1575 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 69°C. Nach 60 min wurde mit 1,4 ml Isopropanol abgebrochen. Die Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 20 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoff-
20 gehalt von 17,5 Gew.-% erhalten. Die erhaltenen Polymermischung besaß eine bimodale Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak $M_p = 329.000$ g/mol und einem weiteren Peak bei $M_p = 166.000$ g/mol (GPC, Polybutadien-Eichung). Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Der Styrolgehalt des isolierten Kautschuks betrug
25 26 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor (¹H-NMR). Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 97 mPas.

In analoger Weise wurden die Beispiele 3 bis 5 unter Verwendung
30 von Phenylacetylen, Essigsäureethylester bzw. Adipinsäurediethylester als Kopplungsmittel durchgeführt. Die Parameter und Ergebnisse der Kautschuklösungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

35

40

45

Tabelle 1

	Beispiel	2	3	4	5
5	Kopplungsmittel bzw. Additiv	Essigsäure- ethylester	Phenyl- acetylen	Essigsäure- ethylester	Adipinsäure- diethylester
	Menge a)	0,9 g	1,0 g	0,9 g	0,5 g
10	Styrolanteil im Kautschuk	25 %	30 %	15 %	20 %
	Feststoffgehalt am Ende der Reaktion	30 %	37 %	35 %	30 %
15	Feststoffgehalt nach Verdünnung mit Styrol	17,5 %	17,5 %	17,5 %	12 %
20	Lösungviskosität (5,43 % in Toluol)	97 mPas	55 mPas	101 mPas	174 mPas

a) zudosiert als 2 gew.-%ige Lösung in Toluol

Beispiel 6

25

- In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 228 g Styrol und 14,2 ml einer 1,33 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 15 min auf 50°C aufgeheizt. Sodann wurden 3570 g Butadien innerhalb von 25 min zugegeben, wobei die Innentemperatur bis auf 74 °C stieg. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend werden 2100 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 70°C. Nach 60 min wurden 1,4 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung hatte zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von Styrol zu dem Ansatz wurde ein Feststoffgehalt von 15 Gew.-% eingestellt. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak $M_p = 296.000$ g/mol und einer Schulter bei $M_p = 225.000$ g/mol im Vergleich zu einer Polybutadien-Eichung. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach 1H -NMR betrug der Styrolgehalt des isolierten Kautschuks 39 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 54 mPas.

HIPS-Synthesen

Die Streckspannung und Reißdehnung wurden bei 23°C nach DIN 53455 bestimmt. Die verwendeten Probenkörper wurden nach ISO 3167
5 hergestellt. Die Lochkerbschlagzähigkeit wurde nach DIN 53753 bei 23°C an einem Probekörper mit den Abmessungen 50 mm * 6 mm * 4 mm (Lochdurchmesser: 3 mm) durchgeführt.

Beispiel 7

10

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 3-l Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 60 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung
15 temperiert.

In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 394 g/h Styrol, 686 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 1 und eine Lösung aus 17 g/h einer
20 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/Toluol (1:4 Gew.-Teile), dosiert und bei einer konstanten Masstemperatur von 79°C gerührt.

Der Austrag des Rührkessels wurde in zwei nacheinander geschaltete, jeweils gerührte und 4 Liter fassende Turmreaktoren weitergefördert. Der erste Turmreaktor wurde bei einer Innentemperatur von 92°C betrieben. Im zweiten Turmreaktor wurde über zwei gleich lange, nacheinander angeordnete Heizzonen die Temperatur so eingestellt, daß die Innentemperatur am Ende der
30 ersten Zone 124°C, am Ende der zweiten Zone 158°C betrug. Am Austritt des Turmreaktors wurde die Polymerisationsmischung über einen Mischer mit 5 g/h Methanol versetzt, anschließend durch ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckreg Ventil in einen auf 25 mbar gehaltenen Vakuumtopf entspannt. Die
35 Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach wenigen Stunden stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,9 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des
40 Rührkessels betrug 26 Gew.-%, am Ausgang des ersten Turmreaktors 58 Gew.-%, am Ausgang des zweiten Turmreaktors 73 Gew.-%, was einem 100%igen Monomerumsatz entspricht. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 164.500$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,95. Die Verteilung war monomodal. An
45 dem schlagzähen Polystyrol (oder an der Matrix?) wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 83 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von

11

27 N/mm², eine Reißdehnung von 25 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 12 kJ/m².

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach 5. Destillation für eine erneute Kautschuksynthese von Beispiel 1 herangezogen.

Beispiel 8

10 In den Rührkessel aus Beispiel 8 wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 511 g/h Styrol, 488 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 2 und 17,4 g/h einer 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/Toluol (1:4 Gew.-Teile), dosiert und bei einer konstanten Masse-
15 temperatur von 86°C gerührt.

Der Austrag des Rührkessels wurde in einen Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge von 2100 mm weitergefördert. Der Rohrreaktor war für einen Druck
20 von bis zu 100 bar und für eine Temperatur von bis zu 350°C ausgelegt. Der Rohrreaktor wurde über ein im Gleichstrom geführtes Wärmeträgermedium temperiert und die Temperatur der Polymerisationsmischung über drei gleichmäßig über die Reaktionsstrecke verteilte Thermofühler bestimmt. Die Temperatur des
25 Wärmeträgermediums betrug am Rohrreaktoreintritt 105°C. Die höchste Temperatur der Polymerisationslösung wurde am Ende des Rohrreaktors mit 184°C erreicht.

Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde der Polymerisationsmischung
30 eine 20 gew.-%ige Lösung von Methanol in Toluol mit 10 ml/h mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert und in einem nachgeschalteten Rohrstück mit einem statischen Mischer homogenisiert. Die Polymereschmelze wird über ein Drosselventil in einen auf 20 mbar gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe
35 abgezogen, verstrangt und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,2 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rühr-
40 kessels betrug 41 Gew.-%, am Ausgang des Rohrreaktors 79 Gew.-%, was einem 100%igen Monomerumsatz entspricht. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 169.000$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,62. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 102 ppm Toluol be-
45 stimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 29 N/mm², eine Reißdehnung von 20 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11 kJ/m².

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese in Beispiel 2 herangezogen.

5 Beispiel 9

Als Reaktor wurde ein Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge von 4200 mm eingesetzt. Der Rohrreaktor war für einen Druck von bis zu 100 bar und für
10 eine Temperatur von bis zu 350°C ausgelegt. Der Rohrreaktor war in zwei Zonen gleicher Länge unterteilt, die jeweils über ein im Gleichstrom geführtes Wärmeträgermedium temperiert wurden. Die Temperatur der Polymerisationsmischung und des Wärmeträgermediums wurde jeweils über drei gleichmäßig über die Reaktionsstrecke
15 verteilte Thermofühler bestimmt.

In den Rohrreaktor wurden kontinuierlich 387 g/h Styrol, 588 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 3 und 17,5 g/h einer Initiatorlösung dosiert. 100 g der Initiatorlösung bestanden aus 24 g
20 einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, 1 g einer 1,6 M Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan und 75 g Toluol. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug an der Eintrittsstelle in den ersten Reaktorabschnitt 100°C. Die Temperatur der Polymerisationslösung betrug am Ende des ersten
25 Rohrreaktorabschnitts 134 °C. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug am Eintritt in den zweiten Reaktorabschnitt 80°C. Die Temperatur der Polymerisationslösung betrug am Ende des zweiten Rohrreaktorabschnitts im Mittel 183 °C.

30 Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde der Polymerisationsmischung eine 20 gew.-%ige Lösung von Methanol in Toluol mit 10 ml/h mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert und in einem nachgeschalteten Rohrstück mit einem statischen Mischer homogenisiert. Die Polymerschmelze wird über ein Drosselventil in einen auf 17 mbar
35 gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe abgezogen, verstrangt und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein stabiler Zustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug
40 2,1 bar. Der Feststoffgehalt am Ende des ersten Abschnitts des Rohrreaktors betrug 31 Gew.-%, am Ausgang des Rohrreaktors 80 Gew.-%. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 185.000$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,12. Es wurde ein Gehalt von 12 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 87 ppm
45 Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 26 N/mm², eine Reißdehnung von 23 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11 kJ/m².

13

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese nach Beispiel 3 herangezogen.

5 Beispiel 10

- Zu einem unter Druck betriebenen und mit einem Ankerrührer ausgestatteten Rührkessel mit einem Volumen von 3 Liter wurden kontinuierlich unter Rühren bei 100 Umdrehungen/min 538 g/h
- 10 der Kautschuklösung aus Beispiel 4 und 682 g/h Styrol dosiert. Getrennt davon wurde eine Mischung aus 25 g/h einer 0,32 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan/Toluol (Gewichtsverhältnis 1:4), und 24 g/h einer 4 Gew.-%igen Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol in den Reaktor dosiert. Zur Herstellung dieser
- 15 Mischung wurden die Komponenten kontinuierlich in einem 12,5 ml fassenden Rohrstück vermischt und an den Kessel geleitet. Der Rührkessel wurde mit einem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 109°C eingeregelt.
- 20 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefordert, der bei einer Innentemperatur von 110°C betrieben wurde. Der Austrag des Reaktors wurde einem zweiten 4 Liter Turmreaktor zugeführt, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von
- 25 121°C, die zweite auf 158°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 20 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 25 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze
- 30 wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

- Nach wenigen Stunden stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 29 Gew.-% und nach dem ersten Turm 56 Gew.-%. Am Austrag der
- 35 kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,3 bar. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 162.400$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,68; die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm
- 40 Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 112 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 17 N/mm², eine Reißdehnung von 35 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 14 kJ/m².

14

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese nach Beispiel 4 herangezogen.

5 Beispiel 11

- Zu einem unter Druck betriebenen und mit einem Ankerrührer ausgestatteten Rührkessel mit einem Volumen von 3 Liter wurden kontinuierlich unter Rühren bei 100 Umdrehungen/min 1252 g/h
- 10 der Kautschuklösung aus Beispiel 5 und 603 g/h Styrol dosiert. Getrennt davon wurde eine Mischung aus 37 g/h einer 0,32 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan/Toluol (Gewichtsverhältnis 1:4) und 18 g/h einer 8 Gew.-%igen Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol in den Reaktor dosiert. Die Komponenten
- 15 wurden hierzu kontinuierlich in einem 12,5 ml fassenden Rohrstück vermischt und an den Kessel geleitet. Der Rührkessel wurde mit einem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 112°C eingeregelt.
- 20 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 125°C, die zweite auf 172°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 20 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt, über
- 25 einen Mischer und anschließend ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 25 mbar betriebenen Vakuumpopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.
- 30 Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 36 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 171.000$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,83; die Verteilung war monomodal. Es wurde
- 35 ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 96 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 20 N/mm², eine Reißdehnung von 36 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 15 kJ/m².
- 40 Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation erneut zu einer Kautschuksynthese nach Beispiel 5 herangezogen.

Beispiel 12

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 1,9-l Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der 5 Reaktor war für einen Druck von 60 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert.

In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro 10 Minute) kontinuierlich 280 g/h Styrol, 796 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 6 und eine Lösung aus 19 g/h einer 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/Toluol (Gew.-Verhältnis 1:4) dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 94°C gerührt.

15

Der Austrag des Rührkessels wurde in zwei nacheinander geschaltete, jeweils gerührte und 4 Liter fassende Turmreaktoren weitergefördert. Der erste Turmreaktor wurde bei einer Innentemperatur von 102°C betrieben. Im zweiten Turmreaktor wurde 20 über zwei gleich lange, nacheinander angeordnete Heizzonen die Temperatur so eingestellt, daß die Innentemperatur am Ende der ersten Zone 122°C, am Ende der zweiten Zone 160°C betrug. Am Austritt des Turmreaktors wurde die Polymerisationsmischung über einen Mischer mit 5 g/h einer Mischung aus Methanol/Wasser 1:1 25 versetzt, anschließend durch ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen auf 25 mbar gehaltenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

30 Nach wenigen Stunden stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,8 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rührkessels betrug 37 Gew.-%, am Ausgang des ersten Turmreaktors 58 Gew.-%. Am Ausgang des zweiten Turmreaktors wurde ein 35 quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w = 152.000$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,62. Die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 52 ppm Toluol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung 40 von 28 N/mm², eine Lochkerbschlagzähigkeit von 13 kJ/m², eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 94°C und eine Schmelzevolumenrate MVR 200/5 (ISO 1133) von 3,9 cm³/10 min. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme zeigte eine Zellenteilchenmorphologie. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 3,2 µm.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten,
5 thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Metallorganyls eines Elementes der zweiten oder
10 dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems anionisch polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 als Metallorganyl eine Trialkylaluminium- oder Dialkylmagnesiumverbindung verwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kautschuk ein Styrol/Butadienblockcopolymer oder eine Mischung eines Styrol/Butadienblockcopolymeren mit einem Homopolybutadien verwendet, wobei der
20 Styrolgehalt, bezogen auf den gesamten Kautschuk, im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe eine Kautschuklösung
25 durch anionische Polymerisation von Butadien und Styrol in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-% herstellt,
30 mit einem Abbruch- und/oder Kopplungsmittel umsetzt und anschließend mit vinylaromatischen Monomeren verdünnt und in einer zweiten Stufe ohne weiteren Zusatz von Lösungsmitteln die Hartmatrix unter Phaseninversion bis zu einem Umsatz von mindestens 90%, bezogen auf die Hartmatrix, polymerisiert.
35
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Kohlenwasserstoff ein Mineralöl verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation der Hartmatrix ohne
40 weiteren Zusatz eines anionischen Polymerisationsinitiators ausführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation des Kautschuks und der
45 Hartmatrix kontinuierlich ausführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Natl. Application No

PCT/EP 99/00480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F279/02 C08F287/00 C08F4/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26 February 1998 cited in the application see examples 15-18 see claim 10	1-7
Y	DE 42 35 978 A (BASF AG) 28 April 1994 cited in the application see example 1 see claim 1	1-7
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 1999

Date of mailing of the international search report

21/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00480

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	F.J. WELCH: "Polymerization of Styrene by n-Butyllithium. II. Effect of Lewis Acids and Bases." JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, no. 82, 1960, pages 6000-6005, XP002104542 see abstract see page 6003, column 2, line 8 - page 6004, column 2, line 3 see page 6005, column 1, line 15 - column 2, line 29	1-7
A	EP 0 595 121 A (BASF AG) 4 May 1994 see example 1 see claims	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9807766 A	26-02-1998	DE 19633273 A DE 19633272 A DE 19721403 A WO 9807765 A EP 0918805 A EP 0918806 A	26-02-1998 26-02-1998 26-11-1998 26-02-1998 02-06-1999 02-06-1999
DE 4235978 A	28-04-1994	EP 0595120 A JP 6192349 A US 5700876 A	04-05-1994 12-07-1994 23-12-1997
EP 0595121 A	04-05-1994	DE 4235977 A DE 59304965 D ES 2095545 T JP 6192351 A	28-04-1994 13-02-1997 16-02-1997 12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00480

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F279/02 C08F287/00 C08F4/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26. Februar 1998 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 15-18 siehe Anspruch 10 ---	1-7
Y	DE 42 35 978 A (BASF AG) 28. April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1 siehe Anspruch 1 --- -/--	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/06/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00480

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>F.J. WELCH: "Polymerization of Styrene by n-Butyllithium. II. Effect of Lewis Acids and Bases."</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Nr. 82, 1960, Seiten 6000-6005, XP002104542</p> <p>siehe Zusammenfassung</p> <p>siehe Seite 6003, Spalte 2, Zeile 8 -</p> <p>Seite 6004, Spalte 2, Zeile 3</p> <p>siehe Seite 6005, Spalte 1, Zeile 15 -</p> <p>Spalte 2, Zeile 29</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>EP 0 595 121 A (BASF AG) 4. Mai 1994</p> <p>siehe Beispiel 1</p> <p>siehe Ansprüche</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00480

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9807766 A	26-02-1998	DE 19633273 A	26-02-1998
		DE 19633272 A	26-02-1998
		DE 19721403 A	26-11-1998
		WO 9807765 A	26-02-1998
		EP 0918805 A	02-06-1999
		EP 0918806 A	02-06-1999
DE 4235978 A	28-04-1994	EP 0595120 A	04-05-1994
		JP 6192349 A	12-07-1994
		US 5700876 A	23-12-1997
EP 0595121 A	04-05-1994	DE 4235977 A	28-04-1994
		DE 59304965 D	13-02-1997
		ES 2095545 T	16-02-1997
		JP 6192351 A	12-07-1994